

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-295803

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 31/02	101		C 01 B 31/02	101 Z
	ZAA			ZAA
B 01 J 3/00			B 01 J 3/00	M
G 01 N 24/10			H 01 B 12/00	ZAA
H 01 B 12/00	ZAA		13/00	5 6 5 E
			審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 10 頁) 最終頁に統く	

(21)出願番号 特願平8-137573

(22)出願日 平成8年(1996)5月7日

(71)出願人 596049164

財団法人豊田理化学研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 今枝 健一

愛知県岡崎市明大寺町法丈坂9番地2

(72)発明者 ジョナス クレーバー
愛知県岡崎市明大寺町西郷中38 分子科学
研究所内

(72)発明者 井口 洋夫

愛知県岡崎市明大寺町西郷中39

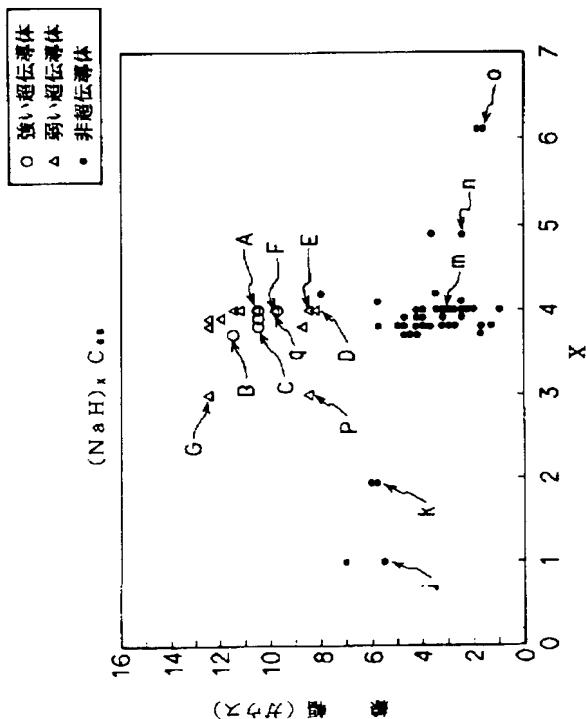
(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54)【発明の名称】超伝導体の製造方法及び超伝導性能の制御方法

(57)【要約】

【課題】資源的に豊富に存在する物質より、安価かつ容易に超伝導体となる組成体を製造することができ、かつ得られた組成体より超伝導体となりえない不良品を容易な手段で選別することができ、その上、選別した不良品を後処理することにより超伝導体となる組成体となすことができ、更に、得られた組成体の超伝導性能を容易に制御することができる、超伝導体の製造方法及び超伝導性能の制御方法を提供すること。

【解決手段】NaHとC₆₀フラーレンとを混合して混合物となし、該混合物を加熱することによりC₆₀フラーレンにNaとHとをドープしてなる(NaH)_xC₆₀組成体となし、該組成体のうち常温におけるE S R測定値による線幅が8ガウス未満のものを、減圧下において加熱する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 NaHとC₆₀フラーレンとを混合して混合物となし、該混合物を加熱することによりC₆₀フラーレンにNaとHとをドープしてなる(NaH)_x-C₆₀組成体となし、該組成体のうち室温におけるE S R測定値による線幅が8ガウス未満のものを、減圧下において加熱することを特徴とする超伝導体の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記 $(NaH)_x C$ 60組成体における x は、3～4の範囲内にあることを特徴とする超伝導体の製造方法。

【請求項3】 Na-H-Cの三元素よりなる $(NaH)_x C_{60}$ の組成を有し、上記Na及びHは C_{60} フラー
レンに対しトータルされた状態にある超伝導体を、減圧下で加热処理することにより超伝導性能を高め、一方低温
減圧処理することにより超伝導性能を低下させることを特徴とする超伝導体の超伝導性能の制御方法。

【請求項4】 Na-H-Cの3元素よりなる(Na-H)_xC₆₀の組成を有し、上記Na及びHはC₆₀アーレンに対しトープされた状態にある超伝導体を、水素雰囲気下において超伝導体に水素を吸収させることにより、その超伝導性能を高め、一方超伝導性能を高めた上記超伝導体を減圧処理することにより、その超伝導性能を低下させることを特徴とする超伝導体の超伝導性能の制御方法。

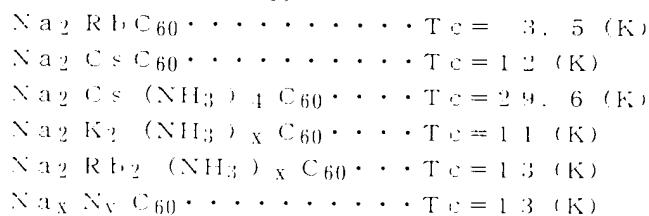
【発明の詳細な説明】

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

【技術分野】本発明は、C₆₀フラーーゲンを基本材料とする超伝導体の製造方法及び超伝導性能の制御方法に関する。

[0 0 0 2]

【従来技術】 フラーレンとは内部に空洞を持つC分子であり、炭素原子60個でできたサッカーボール状のC₆₀



【0007】上記中、 $N_{\text{Al}} \cdot N_{\text{V}} \cdot C_{60}$ 以外は、 $M_{1-x} M_{x} I_{1-y} V_y C_{60}$ (M_{1-x} : アルカリ金属; $x+y=3$) の形を基本にした超伝導物質である。即ち、二種のアルカリ金属を含んでいる。

【0008】Na_xNyC₆₀は、ナトリウム-窒素-C₆₀の三成分系化合物であり、本発明者らが、1993年にすでに報告 (Solid State Communication, 87(5): 375-378 (1993)) したものである。

【0.0.9】ところで、ある種の物質を各々固有の臨界温度 T_c 以下に冷却することにより、直流電気抵抗が0となる超伝導現象が観察されることが従来より知られて

は、1970年に日本人により存在か理論的に指摘され、1985年、米国ライス大学の研究グループのH. W. クロト一教授（現在、英國サセクス大学）と米国ライス大学のR. E. モローー教授らによって実験的に合成された。

【0003】 フラーレーは微量の添加物、簡単な操作でその性質が変わり、直接的には、電子素子、光学素子、触媒、医薬など、また高分子中に添加して新しい機能を有するプラスチックの合成を行うなど幅広い応用が期待されている。とりわけ期待されるのが、電子素子や伝導特性を利用した分野である。C面の単結晶は半導体であるか、ある種のアルカリ金属をトープすると、金属的になったり、超伝導を示すことが知られている。また、関連してある特定の有機物との電荷移動錯体では強磁性を示すものも知られている。

【0004】 フラーレン C₆₀にアルカリ金属をトープした系で、M₃-C₆₀ (M: アルカリ金属) の組成の多くの中に、高い臨界温度 T_c をもった超伝導性を示す物質があることが見出され、報告されて以来、多くの研究がなされている。

【0005】超伝導体としては、まず K_3C_60 が発見され、続いて、 Rb_3C_60 が発見された。さらにセシウムについても報告がある。ナトリウム、リチウムについては、 M_3C_60 (M : アルカリ金属) の形での超伝導の報告は、現在のところない。ナトリウム、リチウム系については、 $M_{1x}M_{11}I_yC_60$ (M_{11} : アルカリ金属; $x+y=3$) の形で超伝導を示す物質の報告がある。

【0006】本発明は、ナトリウム～C₆₀系の超伝導物質に関するものである。ナトリウム系については、従来、次に示したような超伝導物質が報告されている。

いる。このような物質、即ち超伝導体を、送電、配電、
40 発電等に用いられる装置に素材として使用することにより、電力の損失が低い装置を得ることができる。また、上記超伝導体より作製した電磁石等を高磁界の発生を必要とする磁気浮上列車、加速器等に使用することもできる。

【0 0 1 0】更に、超伝導体は完全反磁性という性質を有し、この性質を利用することにより効率的な磁気エネルギーを得ることができる。また、超伝導体は、常に磁気に対する反発力を有することから、アクチュエータ、アーリング等のメカニカル物品の素材として使用することもできる。

【0011】また、超伝導体はジョセフソン効果を有する、これを応用して、高速、高感度のヨーピュータ素子、微量磁気を検出可能なSQUID(超伝導量子干涉計)等の素子の素材として使用することができる。

【0012】本発明は、資源的に豊富に存在する物質より、安価かつ容易に超伝導体となる組成体を製造することができ、かつ得られた組成体より超伝導体となりえない不良品を容易な手段で選別することができ、その上、選別した不良品を後処理することにより超伝導体となる組成体となすことができ、更に、得られた組成体の超伝導性能を容易に制御することができる、超伝導体の製造方法及び超伝導性能の制御方法を提供しようとするものである。

【0013】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、NaHとC₆₀フラーレンとを混合して混合物となし、該混合物を加熱することによりC₆₀フラーレンにNaとHとをドープしてなる(NaH)_xC₆₀組成体となし、該組成体のうち室温におけるESR測定値による線幅が8カウス未満のものを、減圧下において加熱することを特徴とする超伝導体の製造方法にある。

【0014】上記ESRとは、電子スピル共鳴(Electron spin resonance)の省略形である。そして、『ESR測定値による線幅が8カウス未満』であるとは、図2に示すごとく、ESR測定により得られた微分吸収曲線における線幅△H(ヒーク間幅)が8カウス未満であることを表している。

【0015】そして、上記線幅が8カウス未満である組成体は、超伝導体としてはいわゆる不良品であり、始と超伝導性能を有していない。また、上記線幅が8カウス以上である場合には、そのまま転移温度以下に冷却することにより超伝導性能を示す良品である。なお、上記不良品とは、超伝導性能を全く示さないもの、若干示すものの実用に耐えない程度に弱いもの等を示している。

【0016】なお、室温におけるESR測定値にて8カウス未満である組成体を加熱する際の温度は290～330℃程度にて行うことができる。また、上記組成体を加熱する際には、例えはティフューションポンプ(真空オーブンの一種)で到達可能な減圧雰囲気(～10⁻⁶Torr)で行うことができる。

【0017】本発明の作用効果につき説明する。本発明にかかる超伝導体の製造方法において、原料として使用される物質は、資源的に豊富に存在するNa、水素、炭素である。従って、原料コストを安価とすることができます。また、本発明の製造方法は、加熱、減圧といった非常に容易な手段により構成されている。従って、製造にかかる各種コストを安価とすることができます。また、製造も容易である。

【0018】また、本発明の製造方法においても、通常の化学物質の合成等と同様に、製造時の各種条件制御の

失敗等により、超伝導性能が低い、または超伝導性能を示さない不良品が製造されてしまうことがある。本発明の製造方法においては、得られた組成体を室温においてESR測定にかけることにより、不良品、良品を容易に分別することができる。上記ESR測定は、広く知られた測定方法であり、この測定を行うに当たり特に目立った困難等もなく容易に実行可能である。更に、上記ESR測定は室温において行うことができるため、この点においても上記分別を容易に行うことができる。

【0019】更に、上記不良品については、製造後の後処理として、減圧下において加熱することにより、超伝導性能を高め、良品とすることができる。従って、本発明の製造方法は、安価かつ容易に超伝導体を製造することができ、また不良品の選別を容易に行うことができ、また選別した不良品を後処理(減圧下に加熱)により超伝導体となり得る組成体となすことができる。このため、本発明は、超伝導体の歩留まり率が高い優れた製造方法である。

【0020】以上のごとく、本発明によれば、資源的に豊富に存在する物質より、安価かつ容易に超伝導体となる組成体を製造することができ、かつ得られた組成体より超伝導体となりえない不良品を容易な手段で選別することができ、その上、選別した不良品を後処理することにより超伝導体となる組成体となすことができる、超伝導体の製造方法を提供することができる。

【0021】次に、請求項2の発明のように、上記(NaH)_xC₆₀組成体におけるxは、3～4の範囲内にあることが好ましい。xが上述の範囲内にある場合には、得られた組成体のうち多くが良品となるため(図1参照)、最も効率的な製造を行うことができる。

【0022】次に、請求項3の発明は、Na-H-Cの三元素よりなる(NaH)_xC₆₀の組成を有し、上記Na及びHはC₆₀フラーレンに対しドープされた状態にある超伝導体を、減圧下で加熱処理することにより超伝導性能を高め、一方低温減圧処理することにより超伝導性能を低下させることを特徴とする超伝導体の超伝導性能の制御方法にある。

【0023】本発明にかかる超伝導性能の制御方法において、超伝導性能を高めるために行う減圧は、例えはティフューションポンプで到達可能な減圧雰囲気(～10⁻⁶Torr)で行うことができる。また、上記超伝導性能を高めるために行う加熱は、例えは290℃以上において行うことができる。

【0024】また、本発明にかかる超伝導性能の制御方法において、超伝導性能を低めるために行う低温減圧処理は、例えはティフューションポンプで到達可能な減圧雰囲気(～10⁻⁶Torr)で行うことができる。また、上記低温減圧処理は、例えは温度50K付近において行うことができる。

【0025】本発明にかかる上記制御方法においては、

上記超伝導体に対し加熱減圧処理を施すことにより、その超伝導性能を高め、その後、上記超伝導体に低温減圧処理を施すことにより、その超伝導性能を低下させることができる。即ち、このプロセスを利用することにより、超伝導体の超伝導性能を自在に制御することができる。また、このプロセスは加熱減圧といった手段より構成されており、実行容易である。

【0026】次に、請求項4の発明は、Na_x-H-Cの三元系よりなる(NaH)_xC₆₀の組成を有し、上記Na及びHはC₆₀フラーインに対しドープされた状態にある超伝導体を、水素雰囲気下において超伝導体に水素を吸収させることにより、その超伝導性能を高め、一方超伝導性能を高めた上記超伝導体を減圧処理することにより、その超伝導性能を低下させることを特徴とする超伝導体の超伝導性能の制御方法にある。

【0027】上記制御方法において、超伝導性能を高めるための水素雰囲気の圧力は、例えば1~20 Torr程度とすることができる。また、上記超伝導性能を低下させるために行う減圧処理は、例えばディフュージョンポンプで到達可能な減圧雰囲気(~10⁻⁶ Torr)で行うことができる。

【0028】本発明にかかる上記制御方法においては、上記超伝導体に水素ガス等を添加する、即ち水素雰囲気に曝すことにより、その超伝導性能を高め、その後、上記超伝導体を減圧雰囲気に曝すという減圧処理を行うことにより、その超伝導性能を低下させることができる。即ち、このプロセスを利用することにより、超伝導体の超伝導性能を自在に制御することができる。また、このプロセスは水素ガス添加、減圧処理等といった手段により構成されており、実行容易である。

【0029】そして、上述した請求項3、請求項4の発明における加熱、加圧等による超伝導性能の強弱の制御、水素雰囲気または減圧雰囲気に曝すという操作に伴う超伝導性能の強弱の制御を利用することにより、本発明にかかる超伝導体をスマートシングル素子、水素濃度センサ、ある種の電子デバイス等として使用することが可能となり、新規な超伝導体の利用方法、利用分野を開拓することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる製造方法より得られた超伝導体について、図1、図2を用いて説明する。本例の超伝導体の製造方法につき説明する。まず、NaHとC₆₀フラーインとを混合して混合物とする。次いで、上記混合物を加熱することによりC₆₀フラーインにNaとHとをドープしてなる(NaH)_xC₆₀組成体となる。次に、上記組成体のうち室温におけるE.S.R測定値による線幅が8ガウス未満のものを、減圧下において加熱した。なお、得られた組成体のうち上記E.S.R測定値が8ガウス

以上のものについては、そのまま超伝導体として使用することができる。

【0031】以下、(NaH)_xC₆₀組成体において、それぞれxの値が異なる組成体の超伝導性能につき、詳細に説明する。まず、xが1.0、2.0、3.0、4.0、5.0及び6.1となった(NaH)_xC₆₀組成体を得ることができる。仕込み組成にて、NaHとC₆₀とを量1.4~4mg、1.4、8mg、1.3~0mg、1.6、3mg、1.4、0mg及び1.4~2mgとなるよう秤量し、よく混合し、混合粉末とした。次いで、上記混合粉末をコックのついた石英反応管に封管した。なお、これら一連の作業は不活性なアルゴンガス雰囲気中で行った。

【0032】次に、上記コックを真空ボンブに対し接続し、該真空ボンブを用いて上記石英反応管を4×10⁻⁴ Paに減圧して封じ切った。次に、上記石英反応管をマグネル型電気炉にセットし、加熱した。上記加熱に当たっては、まず昇温速度0.5℃/分で280℃までゆっくりと昇温した。その後、温度280℃にて1時間保持、次いで、0.2℃/分で室温までゆっくりと徐冷した。以上により、石英反応管内部の混合粉末が反応し(NaH)_xC₆₀組成体となった。

【0033】次に、得られた(NaH)_xC₆₀組成体を、クライオスリット(0.0×0.0cm²社製ESR900)中にセットし、温度5Kという極低温状態でのL.F.S(低磁場マイクロ波吸収:Low-field-magnetic-field-induced-microwave-absorption)及び室温でのE.S.R測定に供した。なお、この測定にはハリアン社製(Variian E

30112)及びブルッカー社製(Bruker ESP300E)X-バンドE.S.Rスペクトロメータを用いた。

【0034】以上の測定結果につき、図1に示す。ここに図1の横軸はxの値、縦軸はE.S.R測定値における線幅である。そして、同図におけるj、k、l、m、n及びo点が、それぞれxが1.0、2.0、3.0、4.0、5.0及び6.1となった(NaH)_xC₆₀組成体である。そして、上記L.F.S測定により各組成体が超伝導体であるか否か、また超伝導性能の強弱についてを判別し、区別して図1に記した。

【0035】なお、超伝導体には固有の臨界磁場が存在し、これより大きい磁場を加えると超伝導状態(マイスナー状態)が壊れ、磁束が超伝導体の内部に侵入する。このような状態にある超伝導体にマイクロ波という形で磁場を印加すると、上記侵入磁束と印加した磁場とが相互作用し、磁束が粘性運動を行い、この結果、印加したマイクロ波の吸収現象を観察することができる(なお、類似現象としては、電子レンジにおいて発せられるマイクロ波の電場と水分子のダイポールとの間の相互作用が挙げられる。)。以上が超伝導体に対するL.F.S測定の原理である。

【0036】そして、LFS測定を超伝導体に行い、その結果得られた微分吸収曲線は、一般に超伝導体においては、後述の図3(A)等に示すことと、ヒステリシスを有する吸収を呈する。強い超伝導性能を有する超伝導体はヒステリシスが強く、弱い超伝導性能を有する超伝導体はヒステリシスも弱い。また、上記ESR測定値による線幅とは、図2に示すことと、ESR測定により得られた微分吸収曲線における線幅ΔH(ピーク間幅)である。

【0037】同図より知れることと、xの値が3.0、線幅が8ガウスである組成体は、弱い超伝導性能を呈したことか分かった。また、xの値が4.0、線幅が1.0ガウスである組成体は、強い超伝導性能を呈したことが分かった。他の組成体は、いずれも超伝導性能を示さなかった。

【0038】なお、上記①点にかかる組成体はESR測定による線幅が1.0Gというフロートな吸収が認められた。図3に上記①点にかかる組成体のLFS測定の結果を示した。同図によれば、①点にかかる組成体は温度1.5K未満において、超伝導状態特有のヒステリシスが観察された。従って、上記①点にかかる組成体は、転移温度が1.5Kの超伝導体であることが分かった。

【0039】以上により、本例にかかる超伝導体の製造方法は、原料として使用される物質が、資源的に豊富に存在するNa、水素、炭素である。従って、原料コストを安価とすることができる。また、本例の製造方法は、加熱、減圧といった非常に容易な手段により構成されている。従って、製造にかかる各種コストを安価とすることでき、また、製造も容易である。

【0040】実施形態例2

本例は、 $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ (x=4.0)組成体を製造するに当たり、NaHとC₆₀とを混合した混合粉末を加熱する温度を違え、これより得られた各 $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ 組成体の性能につき説明する。まず、実施形態例1と同様に、NaHとC₆₀とよりなる混合粉末を石英反応管に封管した。次いで、上記石英反応管を、実施形態例1と同様に、マノフル型電気炉にセットし、加熱した。

【0041】上記加熱は、昇温速度0.5℃/分にて、それぞれ220℃、240℃、260℃、280℃及び290℃まで、ゆっくりと昇温した。その後、それらの温度において1時間保持した後、0.2℃/分にて、室温までゆっくりと冷却した。以上により、石英反応管内部の混合粉末が反応し、 $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ (x=4.0)組成体を得ることができた。

【0042】得られた各組成体は、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。その結果、温度220℃に加熱した組成体ではESRの吸収が観察されなかった。240℃に加熱した組成体ではESR測定値において非常に狭い線幅が示すじて観察された。なお、この2者においては、LFS測定の結果、超伝導状態を表す

ヒステリシスが観察されなかった。

【0043】次に、260℃に加熱した組成体ではESR測定値の線幅が約7ガウスであった。また、LFS測定では超伝導状態を示す弱いヒステリシスが観察された。また、280℃及び290℃に加熱した組成体ではESR測定値の線幅が非常にプロートとなり、8ガウスとなった。また、LFS測定によれば、超伝導状態を示す強いヒステリシスが観察された。以上により、本例の製造方法において混合粉末は280℃以上に加熱することにより超伝導体となる $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ (x=4.0)組成体を得ることが分かった。

【0044】実施形態例3

本例は、上記 $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ 組成体を製造する際、各種条件を違えて製造した組成体につき説明するものである。なお、これらの組成体は図1におけるA、B、C、D、E、F、G点にかかる組成体である。

【0045】まず、図1のA点にかかる $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ 組成体につき説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ (x=4.0)組成体である。この組成体を製造するに当たり、ヘキスト(Hexast)社製C₆₀(>99.9%)とアルトリッヂ(Aldrich)社製NaH(ドライ)を秤量し、總量を14.9mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直徑約5mmの石英反応管に封管した。

【0046】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、上記混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ (x=4.0)組成体を得た。なお、上記加熱は、昇温速度0.5℃/分で280℃まで加熱、280℃に1時間保持した後、0.2℃/分で室温まで徐々に冷却するという条件で行った。

【0047】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は1.0.5ガウスとフロートな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもつた非常に強い吸収が認められた。また、得られた組成体に対し、SQUIDによる磁化測定を行った。この測定結果から、上記組成体の超伝導転移温度は1.5Kであった。また、この温度以下では、マイスナー効果(Mesner effect)が観察された。

【0048】更に、上記組成体における2Kにおける磁化率を測定し、この磁化率の絶対値から見積もられた超伝導体の体積分率は約6.5%であった。つまり、上記組成体には非常に良質の單一相の超伝導体が形成されていることが分かった。更に、上記組成体をカラス板上に置いて、B板で覆って外気を遮断し、X線試料とした。この試料に対し粉末X線回折測定を行った。この測定より得られたX線回折パターンの解析によれば、上記組成体は格子定数が14.356(3)Åのa, c=4相(面心立方格子構造)を有することが分かった。以上に

より、図1においてA点に示した組成体は、優れた超伝導体であることが分かった。

【0049】次に、図1のB点にかかる $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ 組成体について説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 3, 7$)である。この組成体を製造するに当たり、ヘキスト(Hoechst)社製C₆₀ (>99.9%)とアルドリッヂ(Aldrich)社製NaH(ドライ)を秤量し、総量を1.7~4mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直径約5mmの石英反応管に封管した。

【0050】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、上記混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 3, 7$)組成体を得た。なお、上記加熱は、昇温速度0.5°C/分で280°Cまで加熱、280°Cに1時間保持した後、0.2°C/分で室温まで徐々に冷却するという条件を行った。

【0051】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は1.1~5ガウスとプロードな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもった非常に強い吸収が認められた。また得られた組成体に対し、SQUIDにより磁化率を測定し、該磁化率の絶対値から見積もられた超伝導体の体積分率は約6.3%であった。つまり、上記組成体には非常に良質の单一相の超伝導体が形成されていることが分かった。

【0052】次に、図1のC点にかかる $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ 組成体について説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 3, 8$)である。この組成体を製造するに当たり、ヘキスト(Hoechst)社製C₆₀ (>99.9%)とアルドリッヂ(Aldrich)社製NaH(ドライ)を秤量し、総量を1.7~4mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直径約5mmの石英反応管に封管した。

【0053】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、上記混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 3, 8$)組成体を得た。なお、上記加熱は、昇温速度0.5°C/分で280°Cまで加熱、280°Cに1時間保持した後、0.2°C/分で室温まで徐々に冷却するという条件を行った。

【0054】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は1.0~5ガウスとプロードな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもった非常に強い吸収が認められた。また得られた組成体に対し、SQUIDにより磁化率を測定した。該磁化率の絶対値から見積もられた超伝導体の体積分率は約7.7%であった。つまり、上記組成体には非常に良質の单一相の超伝導体が形成されていることが分かった。

【0055】次に、図1のD点にかかる $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ 組成体について説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$)組成体である。この組成体を製造するに当たり、ハッキーUSA(Buckley USA)社製C₆₀ (>99.9%)とアルドリッヂ(Aldrich)社製NaH(ドライ)を秤量し、総量を1.1~3mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直径約5mmの石英反応管に封管した。

【0056】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、該混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$)組成体を得た。なお、上記加熱は以下の要領で行った。まず240°Cで0.5時間保持、その後260°Cに昇温、この温度で1時間保持した。次いで、280°Cに昇温、この温度で1.7時間保持した後、更に285°Cに昇温、この温度で1.5時間保持した。その後、ゆっくり温度を下げて、室温まで徐冷した。

【0057】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は8~2ガウスとプロードな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもった吸収が認められた。また、SQUIDによる磁化率から、上記組成体における超伝導体の体積分率は約0.5%であることが分かった。つまり、上記組成体は弱い超伝導性能を有する超伝導体となることが分かった。

【0058】次に、図1のE点にかかる $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ 組成体について説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$)組成体である。この組成体を製造するに当たり、ヘキスト(Hoechst)社製C₆₀ (>99.9%)とアルドリッヂ(Aldrich)社製NaH(ドライ)を秤量し、総量を1.3~2mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直径約5mmの石英反応管に封管した。

【0059】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、該混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$)組成体を得た。なお、上記加熱は280°Cで1時間保持、その後ゆっくり温度を下げて、室温まで徐冷するという条件を行った。

【0060】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は8~5ガウスとプロードな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもった吸収が認められた。

【0061】次に、図1のF点にかかる組成体について説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$)である。この組成体を製造するに当たり、本発明者が、Solid State Communication, 87 (5) 375~378 (1993)において報告した製造方法による自製のC₆₀とアルドリッヂ(Aldrich)社製NaH(ドライ)を秤量し、総量を

1.4.8 mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直径約5mmの石英反応管に封管した。

【0062】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、該混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$) 組成体を得た。なお、上記加熱は450°Cで1時間保持、その後ゆっくり温度を上げ、200°Cで14時間保持、更に室温まで徐冷するという条件で行った。

【0063】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は10~1ガウスとプロードな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもった吸収が認められた。また、SQUIDによる磁化率から、上記組成体における超伝導体の体積分率は約2%であることが分かった。つまり、上記組成体は弱い超伝導性能を有する超伝導体であることが分かった。

【0064】次に、図1のG点にかかる組成体について説明する。上記組成体は $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 1, 0$) である。この組成体を製造するに当たり、ハキスト(Hechst)社製C₆₀ (>99.9%)とアルドリッヂ(Aldrich)社製NaH(トライ)を秤量し、総量を1.2.2mgとした。これらをよく混合し、混合粉末となし、該混合粉末を、直径約5mmの石英反応管に封管した。

【0065】上記石英反応管を、実施形態例1と同様に加熱し、該混合粉末を反応させ、 $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$) 組成体を得た。なお、上記加熱は280°Cで1時間保持、その後室温まで徐冷するという条件で行った。

【0066】以上により得られた組成体を、実施形態例1と同様にLFS、ESRの測定に供した。上記測定によれば、ESR測定値における線幅は12.5ガウスとプロードな吸収が認められた。更に、LFS測定では超伝導状態特有のヒステリシスをもった吸収が認められた。

【0067】以上により、若干の条件の差による性能の違いはあるものの、本例にかかる製造方法によれば、超伝導体となる $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ を得ることができることが分かった。

【0068】実施形態4

本例は、図4に示すことく、実施形態例1の製造方法にて得られた組成体を用いた、超伝導性能の制御につき説明するものである。まず、実施形態例1と同様の製造法にて $(\text{NaH})_x \text{C}_60$ ($x = 4, 0$) 組成体を製造した。この組成体は、図1におけるm点に当たり、ESR測定値による線幅が3ガウスとたいへん狭く、超伝導性能を示さない組成体(非超伝導体)であった。この組成体を用いて、図4に示すごとく、超伝導性能の制御を行

った。この制御につき説明する。

【0069】まず、上記組成体を真空コック付きの石英反応管に封入した。次に、この石英反応管を室温にてディフューザーポンプにより真空排気した。これにより、図4(A)の状態にあった組成体は、図4(B)の状態となり、超伝導体とはならないが、ESR測定値における線幅が5ガウスへと上昇した。

【0070】次に、上記石英反応管を真空状態に保持したまま300°Cに加熱した。これにより、図4(B)の状態にあった組成体は、図4(C)の状態となり、ESR測定値による線幅が10ガウスへと上昇した。なお、この状態にある組成体は温度50°Cにおいて超伝導状態にあった。

【0071】次に、上記組成体を温度50°Cの状態に昇温し、該組成体の封入された石英反応管に圧力20Torr程度の水素を導入し、上記組成体を水素雰囲気に晒した。なお、上記昇温は水素の固化を避け、組成体を充分な気体水素に接触させるため行った。その後、再び温度零度に戻した。その結果、組成体が図4(D)の状態となり、より強い超伝導性能を示すことが分かった。なお、この状態の組成体の室温におけるESR測定値の線幅は10ガウスであった。

【0072】次に、上記組成体の封入された石英反応管を真空ポンプにて真空状態としつゝ、温度を室温20°Cに戻した。これにより、組成体はESRによる線幅が3ガウス、即ち、図4(A)の状態に戻った。

【0073】以上により、上記組成体は、図4の(A)→(B)→(C)→(D)→(A)のサイクルを繰返すことが分かった。なお、このサイクルの中で、(C)と(D)との間の移行は迅速に行なわれることが分かった(秒または分のオーダー)。また、図4(A)の状態にある組成体を封入した石英反応管を真空状態に保持し、かつ、300°Cで加熱したところ、図4(C)の状態へと移行したことが分かった。

【0074】以上より、実施形態例1にかかる方法で製造した組成体の中に超伝導性能を示さない不良品があった場合には、上述のこよて、密閉容器に封入し、該容器を真空状態としつゝ加熱することにより、超伝導性能を示す良品とすることができることが分かった。

【0075】更には、上記超伝導性能を示さなかった組成体、また実施形態3に示したこと(超伝導性能を示した組成体に対し、図4に示す処理を施すことにより、その超伝導性能を有する状態と超伝導性能を有していない状態とを機械的シャトルのように、繰り返し行き来させることができる「シャトル現象」)ことが分かった。また、この現象については、組成体が水素を呼吸することにより超伝導性能のスイッチング現象が発生するともみなすことができる。

【0076】実施形態5

本例は、図4、図5に示すことく、超伝導性能の制御で

あって、特に超伝導性能の強弱に関する制御について説明したものである。実施形態例4において、図4（C）の状態にある組成体のLFS測定（実施形態例1参照）を行い、その結果を図5（a）に示した。同図によれば、超伝導状態特有のヒステリシスが観察され、上記状態にある組成体が超伝導状態にあることが分かった。しかし、このヒステリシスの程度は弱く、従って超伝導性能も弱いことが分かった。

【0077】次に、図4（D）の状態にある組成体について、同様にLFS測定を行い、その結果を図5（b）に示した。同図によれば、上記組成体についても超伝導状態特有のヒステリシスが観察され、上記状態にある組成体が超伝導状態にあることが分かった。しかも、このヒステリシスの程度は強く、従って上記状態にある組成体の超伝導性能が強いことが分かった。

【0078】更に、図4（D）の状態にある組成体について、これを封入した石英反応管を再度真空状態とし、図4（C）の状態とした。この状態にある組成体についてLFS測定を行い、その結果を図5（c）に示した。同図によれば、超伝導体特有のヒステリシスが観察され、上記状態にある組成体が超伝導状態にあることが分かった。しかし、このヒステリシスの程度は弱く、従って超伝導性能も弱いことが分かった。

【0079】そして、上記真空状態におかれた組成体を封入した石英反応管に圧力2.0Torrの水素を導入し、再度図4（D）の状態とした。これについて、LFS測定を行い、その結果を図5（d）に示した。同図によれば、再び組成体には超伝導状態特有のヒステリシスが観察され、上記状態にある組成体が超伝導状態にあることが分かった。しかも、このヒステリシスの程度は強く、従って超伝導性能も強いことが分かった。

【0080】以上により、上記組成体は、真空状態に保持、その後水素雰囲気に曝すという操作を施すことにより、弱い超伝導性能と強い超伝導性能との間をロッキン・チエアのように繰返し往復させることができることが分かった。

【0081】実施形態6

本例は、図1の上点にかかる組成体の超伝導性能の制御について説明する。上記組成体は、実施形態1におい

て示した $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ ($x = 2 - 0$) となる組成体であり、図1に示すごとく、超伝導性能を持たない組成体である。上記組成体を300℃に加熱する。その後、室温まで冷却した。すると、上記組成体は、ESR測定値において線幅1.0ガウスとなった。即ち、超伝導性能を喪失することが分かった。更に続けて、上記状態にある組成体を5.0Lに冷却し、圧力2.0Torrの水素雰囲気に曝した。これにより、上記組成体の超伝導性能がより強くなったことが確認された。

【0082】これにより、超伝導性能を示さない組成体であっても、加熱することにより超伝導性能を示す組成体とすることができる。また、上記組成体においては、水素を添加することにより、超伝導性能が強くなることが分かった。

【0083】

【発明の効果】上記のごとく、本発明によれば、資源的に豊富に存在する物質より、安価かつ容易に超伝導体となる組成体を製造することができ、かつ得られた組成体より超伝導体となりえない不良品を容易な手段で選別することができ、その上、選別した不良品を後処理することにより超伝導体となる組成体となすことができ、更に、得られた組成体の超伝導性能を容易に制御することができる、超伝導体の製造方法及び超伝導性能の制御方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、 $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$ 組成体における x の値とESR測定値の線幅との間の関係を示す線団。

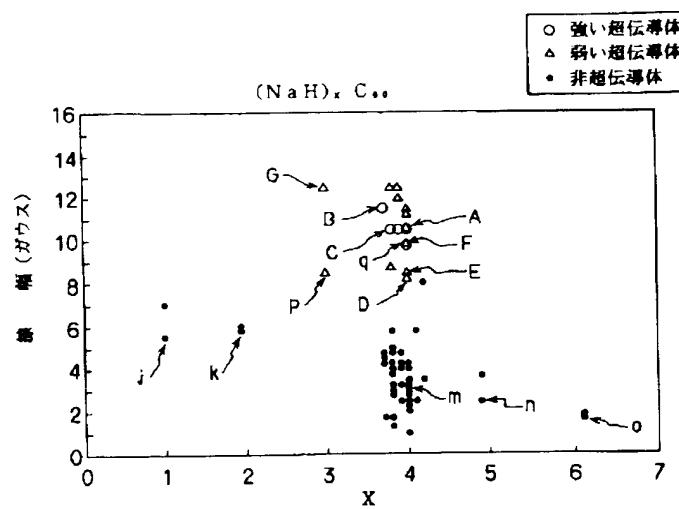
【図2】実施形態例1における、ESR測定値の線幅についての説明図。

【図3】実施形態例1における、図1の上点にかかる組成体のLFS測定により得られた微分吸収曲線を示す線団。

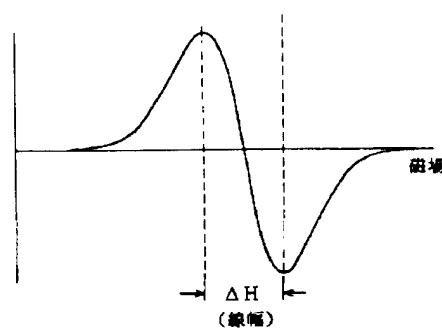
【図4】実施形態例4における、非超伝導体を用いた超伝導性能の制御方法の説明図。

【図5】実施形態例5における、非超伝導体を用いた超伝導性能の強弱に関する制御においてLFS測定により得られた微分吸収曲線を示す線団。

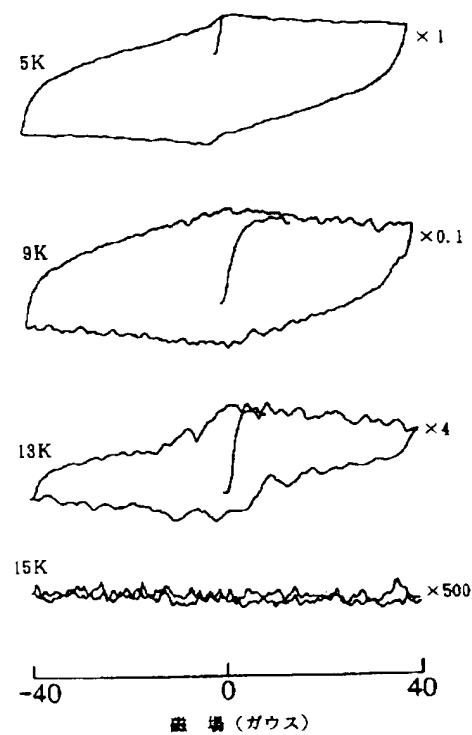
【図1】



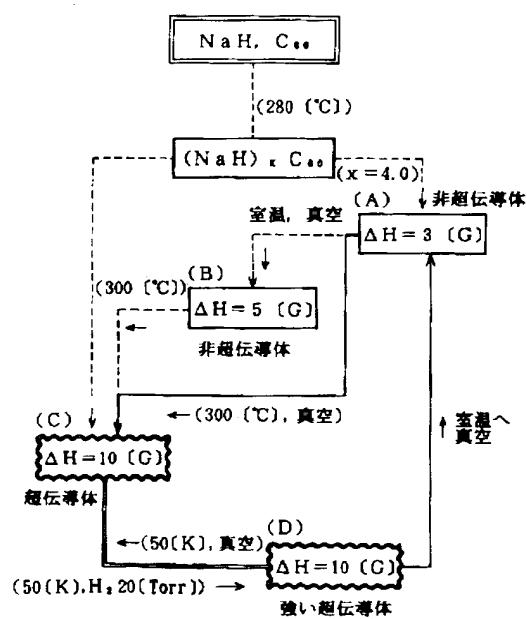
【図2】



【図3】

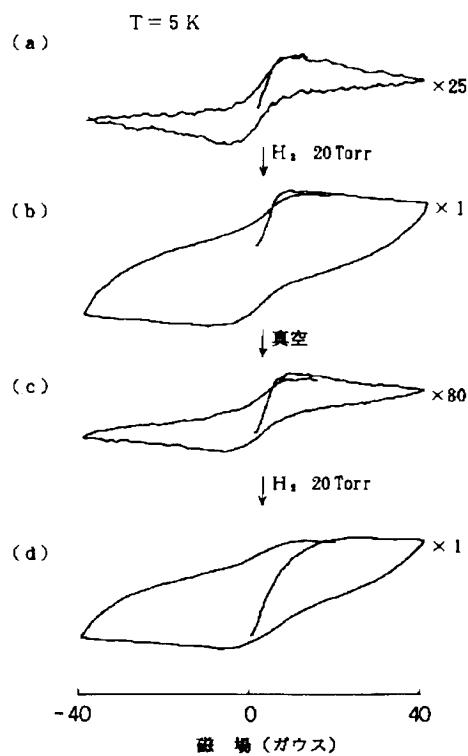


【図4】



ΔH : 室温におけるESR測定値における線幅
単位はガウス

【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 B 13/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

5 6 5

G 0 1 N 24/10

5 1 0 S